

BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74906 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 1/00,
D01F 2/00, C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01177

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2001 (28.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 307.6 31. März 2000 (31.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL-
UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE];
Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEDEL, Bernd
[DE/DE]; NR. 16, 07318 Dorfkuhlm (DE). TAEGER,
Eberhard [DE/DE]; Nr. 26, 07407 Weissbach ü. Rudol-
stadt (DE). EILERS, Markus [DE/DE]; An den langen
Bergen 7, 07407 Rudolstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: THÜRINGISCHES IN-
STITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-
FORSCHUNG E.V.; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudol-
stadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BG,
BR, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, EE, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KP, KR, LK, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG,
SI, SK, US, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AND PROCESSING A CELLULOSE SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERARBEITUNG EINER CELLULOSELÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing and processing a cellulose solution which is obtained by dissolving the cellulose in a tertiary piperidonyl amine oxide, preferably piperidonyl NMMO. The cellulose dissolved in this manner is subsequently shaped, coagulated and the solvent is removed. The tertiary amine oxide in said method is N-methylmorpholine-N-oxide (NMO). The piperidonyl NMMOs are produced from aqueous NMMO and piperidone by the distillation of water. Temperatures of between 60 and 130° C are preferably used during the production of the cellulose solution.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung, welche durch Lösen der Cellulose in einem tertiär Aminoxid-Piperidonat, vorzugsweise NMMO-Piperidonat, entsteht. Die so gelöste Cellulose wird anschließend verformt, koaguliert und das Lösungsmittel entfernt. Das tertiäre Aminoxid ist dabei N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMO). Die NMMO-Piperidonate werden aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation von Wasser hergestellt. Bei der Herstellung der Celluloselösung kann vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 und 130 Grad C gearbeitet werden.

WO 01/74906 A1

Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung

Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung, welche durch
5 Lösen der Cellulose in einem tertiär Aminoxid-Piperidonat, vorzugsweise NMMO-Piperidonat, entsteht.

[Stand der Technik]

Die Vorteile der Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur Produktion von Kunststoffen, Fasern und Folien sind hinreichend
10 bekannt.

Seit über 100 Jahren dient Cellulose, welche aus Pflanzen gewonnen wird, der Erzeugung von textilen Formkörpern, z. B. Fasern, Filamente oder Folien. Viele Jahrzehnte dominierten
15 dabei Verfahren, bei denen die Cellulose chemisch verändert werden musste, bevor sie in Lösung ging, durch entsprechende Formwerkzeuge extrudiert und wiederum chemisch umgewandelt zu werden. Das dabei am meisten benutzte Verfahren war das Viskoseverfahren, bei dem eine Vielzahl von umweltbelastenden
20 Chemikalien, Neben- und Abprodukten sowie ressourcenintensive Prozessgestaltung eine Rolle spielen. Lange war man auf der Suche nach geeigneten Direktlösungsmitteln der Cellulose. Ein solches System, das auch industriell nutzbar gemacht wurde, ist eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxides, z. B. N-Methylmorpholin-N-oxid, im weiteren NMMO, (z. B. US 4324593,
25 US 4290815, DD 218104). Die nach solchen Verfahren ersponnenen Fasern bekamen den Gattungsbegriff LYOCCELL. Ein entscheidender Nachteil dieses Systems ist die relativ hohe Viskosität der Spinnmassen, die einen Transport innerhalb eines
30 Prozesses nur unter definierten, technisch nicht einfachen Bedingungen gestattet. Außerdem verlangt hier der Löseprozess eine exakte aufwendig zu realisierende Temperaturführung, um

den für die Löseprozeß bestimmenden Restwassergehalt einstellen zu können (EP 0668941, EP 0662204).

In DE 2848471 wurde für das System N-Oxid/Cellulose zur Senkung der Viskosität vorgeschlagen, eine aprotische organische Flüssigkeit mit einem Dipolmoment von mehr als 3,5 Debye zuzusetzen. Nachteilig daran ist, dass diese aprotischen Verbindungen eine für den technisch realisierbaren Löseprozess zu hohe Flüchtigkeiten besitzen.

Auch in US 5362867 sowie in US 5929228 wurden veränderte Lösesysteme vorgestellt. Im ersten benutzt man dabei neben dem bekannten N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) eine Mischung aus rückgewonnenem Caprolaktam der Polyamidherstellung. Die Abhängigkeit zu vorgelagerter Produktion und damit verbundener möglicher Inhomogenitäten durch mögliche Verunreinigungen wirken sich nachteilig auf die weiteren Verfahrensschritte aus.

In US 5929228 wird der Weg gegangen, neben dem NMMO bestimmte Anteile eines Gemisches aus N-Methylol-Caprolaktam und Tetramethylammoniumchlorid zum Lösemittelsystem zu geben. Die technische, arbeitsschutzmäßige sowie ökologische Beherrschung eines solchen Systems ist aufgrund der komplizierten Eigenschaften, vor allem des Tetra-Methylammoniumchlorides, sehr aufwendig.

Die Verwendung von am Stickstoff unsubstituierten bzw. mit Alkylgruppen monosubstituierten Carbonsäureamiden als Co-Lösungsmittel wird in der WO 99/60026 beschrieben, wobei die Alkylgruppen nicht mehr als 4 C-Atome aufweisen dürfen. Diese Substanzen neigen in Verbindung mit NMMNO zur Bildung von gut kristallisierenden Komplexen, die beim Abkühlen der damit hergestellten Celluloselösungen zu einem nachteiligen Einfrieren der Lösung, verbunden mit einer partiellen Gellierung, führen. Besonders nachteilig ist, daß beim Auftauen der eingefrorenen Celluloselösung diese beim Einfrieren gebilde-

ten Gelstrukturen erst durch Einwirkung von Scherkräften und Wärme in einem für die Weiterverarbeitung geeigneten Lösungszustand zurückversetzt werden müssen.

- 5 Es ist Ziel der Erfindung, diese Nachteile von Celluloselösungen zu beseitigen.

Überraschenderweise konnte gefunden werden, dass sich Cellulose in tertiär Aminoxid-Piperidonaten, vorzugsweise NMMO-Piperidonaten, löst und sich aus diesen vorteilhaften Lösun-
10 gen durch Verformung, Koagulation und anschließende Entfernung des Lösungsmittels Formkörper herstellen lassen. Offenbar ist dieser Vorteil dadurch begründet, dass die Piperidonate eine günstigere innere Struktur der Celluloselösung
15 bewirkt.

Gegenüber den bekannten Lösungen auf Basis NMMO neigen die Lösungen auch bei starker Abkühlung nicht zur Kristallisation und zeichnen sich darüber hinaus, in Folge des im Vergleich größeren Molekylvolumens der Piperidonate und des damit
20 verbundenen größeren Abstandes zwischen den solvatisierten Cellulosemolekülen, durch eine geringere Strukturviskosität aus.

Piperidon ist ein amphiprotisches cyclisches Lösungsmittel mit 5 in einem Ring angeordneten CH_2 -Gruppen. Piperidon
25 bildet über Wasserstoffbrückenbindungen mit tertiären Aminoxiden Komplexe mit unterschiedlicher Zusammensetzung, die, unabhängig ob das Piperidon im Komplex als Lactam oder in seiner tautomeren Form als Lactim vorliegt, als Piperidonate bezeichnet werden.

30 Zu ihrer Herstellung wird wasserhaltiges NMMO mit Piperidon vermischt und unter Zuführung von Wärme aus der Lösung im Vakuum über eine zwischengeschaltete Kolonne das Wasser abgezogen. Beim Abkühlen entsteht eine sirupartige Schmelze

aus der mit großer Verzögerung bei tieferen Temperaturen je nach Zusammensetzung NMMO-Piperidonat bzw. NMMO-Piperidonat-Gemische auskristallisieren.

Als Lösungsmittel für Cellulose sind solche Piperidonate bzw.
5 Piperidonat-Gemische geeignet, deren Gehalt an Piperidon 60 Gew. % nicht überschreitet.

Die Lösung der Cellulose kann erfolgen durch

- 10 a) Piperidonate mit einer definierten Zusammensetzung, hergestellt aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation des Wassers und anschließende Reinigung durch Umkristallisation,
 - b) Piperidonat-Gemische, hergestellt aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation des Wassers bis zur Erreichung einer für Cellulose ausreichenden Lösequalität.
- 15

Die Piperidonate bzw. die Piperidonat-Gemische können Verdünnungsmittel enthalten.

Die in den Lösungen gegebenenfalls noch enthaltenen Verdünnungsmittel können aprotische organische Lösungsmittel, wie
20 z. B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid, oder amphiprotische Lösungsmittel, wie z. B. das Piperidon und/oder Wasser und/oder niedere Alkohole, oder das tertiäre Aminoxid selbst sein.

Durch den um mehr als 150 °C höheren Siedepunkt des Piperidons gegenüber Wasser kann die Zusammensetzung des Piperidonates technisch sicher realisiert werden.
25

Cellulosematerialien, die im Prozess verwendet werden, sind bevorzugt Chemiefaserzellstoff, Baumwoll-Linters, Nadelholzsulfit-, Nadelholzsulfat und oder Laubholzzellstoffe aus dem
30 Sulfit- oder Sulfataufschlussverfahren unterschiedlicher Polymerisationsgrade. Dabei kann der Zellstoff eines oder in Form von Mischungen verschiedener Polymerisationsgrade einge-

setzt werden. Ebenso sind Zellstoffe behandelt mit Druckexplosionstechnik, Elektronenstrahlen oder Enzymen einsetzbar.

Zur besseren Veranschaulichung der Erfindung soll im Weiteren
5 in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform gemäß (b) beschrieben werden, wie eine Celluloselösung hergestellt, zu Fasern verformt, die Cellulose durch Einwirkung eines Koagulationsmediums regeneriert sowie das Lösungsmittel ausgewaschen und zurückgewonnen wird. Als tertiäres Aminoxid wird
10 NMMO verwendet.

Ausgangspunkt bilden Zellstoffe, wie sie im vorher beschriebenen Teil genannt wurden. Der Zellstoff wird einer Vorbehandlung unterzogen, um eine bessere Zugänglichkeit zum Lösungsmittel bzw. dessen Vorstufe zu sichern. Dabei kann der
15 Zellstoff mechanisch mit Hilfe von Shreddern oder Mühlen zerkleinert werden und in dieser Form zugesetzt werden. Eine andere Variante der Vorbehandlung des Zellstoffes ist, dass dieser in einer wässrigen Lösung durch intensive Scherung zerkleinert wird und die so entstandene Zellstoffpulpe anschließend durch Entwässerung auf einen definierten Feuchtegehalt eingestellt wird, bevor er mit dem Lösemittelsystem in
20 Berührung kommt. Dabei kann der Zellstoff in der Phase der wässrigen Behandlung mit den Aufschluss und die Zugänglichkeit der Cellulose begünstigenden Chemikalien (Laugen, Säuren, Tensiden) bzw. Enzymen behandelt werden.
25

Im ersten Stadium wird durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Mischen der Komponenten Wasser, NMMO, Piperidon und Cellulose eine Maische hergestellt. Die Cellulosekonzentration der Maische liegt üblicherweise zwischen 4 und 23 %
30 (Masse). Neben der Cellulose können weitere, lösliche oder unlösliche, organische oder anorganische Verbindungen, wie zum Beispiel Pigmente, Farbstoffe, Ionenaustauscher, Ruß, Stabilisatoren, keramische Pulver, zugesetzt werden.

Die so entstandene Maische wird in einem Verdampfer unter Anlegen eines Vakuums mit entsprechender Temperaturführung geschert. Dabei ist es unbedeutend, ob der Apparat nach dem Prinzip eines Dünnschichters oder sonstigen Wellenapparates gestaltet ist. Erfindungsgemäß kann bei Temperaturen zwischen 5 60 - 140 °C, vorzugsweise bei 80 - 130 °C, und Unterdrücken von 30 - 150 mbar gearbeitet werden.

Die Cellulosekonzentration in der Lösung liegt zwischen 5 und 25 %.

10 Zur weiteren zusätzlichen thermischen Stabilisierung und Unterdrückung eines Kettenabbaus der Cellulose, vor allem bei höheren Temperaturen, kann man Stabilisatoren, wie z. B. Gallussäurepropylester, vorzugsweise bis zu einem Gehalt von 1% bezogen auf Cellulose, in die Spinnlösung einbringen. Die 15 erhaltene Spinnlösung wird über eine temperierte Transportleitung mit Hilfe einer Pumpe über ein Filterorgan gedrückt und anschließend über ein Formwerkzeug direkt oder durch einen Luftspalt in ein Fällbad geleitet. Die anschließende Wäsche vom anhaftenden Lösungsmittel NMMO / Piperidon geschieht mit Wasser, welches im Gegenstromprinzip die Konzen- 20 tration des Spinnbades steuert. Eine übliche, für cellulosi- sche Fasern/Filamente bekannte Nachbehandlungsprozedur schließt sich an [Avivieren, Trocknen, ggf. (dazwischen) Bleichen und Schneiden].

25

Das Fällbad, bestehend aus NMMO, Piperidon und als direktes Koagulationsmedium Wasser und/oder niedermolekulare Alkohole, wird zur Wiederaufarbeitung gegeben. Die Wiederaufarbeitung schließt die Prozesse der Entfernung von ungelösten Fremd- 30 stoffen über Filter sowie von gelösten Fremdstoffen über Anionen- und Kationentauscherharzen sowie die Aufkonzentrierung durch Verdampferanlagen ein. Das so erhaltene regenerierte Gemisch kann wiederum der Stufe der Maischeherstellung

in der benötigten Konzentration zur Verfügung gestellt werden. Das anfallende Konzentrat aus der Stufe der Koagulationsmittelverdampfung wird ebenfalls im Kreislauf der Waschstufe nach dem Koagulationsbad wiederzugeführt.

- 5 Durch die beschriebene Kreislaufführung ist es möglich, die Rückgewinnungsquote für NMMO und Piperidon auf $\geq 99,5 \%$ einzuhalten.

Die einzelnen Prozeßstufen bei der vorgenannten Verfahrensausführung sind somit:

- 10 - Aufbereitung bzw. Vorbehandlung des cellulosischen Ausgangsmaterials zur Verbesserung der Zugänglichkeit bzw. der Löseeigenschaften,
- Mischen und Homogenisieren der Cellulose in einer Lösungsmittelvorstufe,
- 15 - Entfernen von Wasser durch Verdampfen bei Unterdruck und Scherung gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer Stabilisatoren,
- Transport und Filtration der Lösung durch Rohrleitungen, Lagerbehälter, Filtrationseinrichtungen,
- 20 - Extrusion der erhaltenen Celluloselösung durch ein Formwerkzeug direkt oder unter Zwischenschaltung eines Luftspaltes in ein wässriges oder alkoholhaltiges Fällbad mit anschließender Wäsche zur Entfernung des Lösungsmittels,
- Applikation des erhaltenen Celluloseformkörpers zur Prägung
- 25 spezieller Eigenschaften,
- das erhaltene Fällbad durch Säuberung und Aufkonzentrierung wieder in die entsprechende Qualität der eingesetzten Lösungsmittelvorstufe gebracht wird.

[Beispiele]Beispiel 1

350 g NMMNO, 55 g Wasser und 310 g Piperidon werden in einem
5 Rotationsverdampfer auf 120 °C erwärmt und das Wasser unter
langsamen Anlegen von Vakuum abdestilliert. Der Destillati-
onsrückstand (NMMO-Piperidonat) wird auf 70 °C abgekühlt. In
die erhaltene sirupartige Schmelze werden 90 g eines fein
gemahlenen Zellstoffs DP 480 eingebracht und anschließend mit
10 einem Propellerrührer intensiv vermischt. 250 g der homogene-
ne Zellstoffsuspension werden in einem Duplexlaborknetter der
Firma IKA eingetragen und bei 110 °C Innentemperatur und einer
Wellendrehzahl von 20 U/min 20 min geschert. Es entsteht eine
klare viskose Celluloselösung, die bei Abkühlen auf Raumtem-
15 peratur nicht kristallisiert und einfriert.

Beispiel 2

Es werden 370 g Zellstoff mit einem Cuoxam DP von 520 in
einem Gemisch aus 1830 g NMMO, 774 g Piperidon und 720 g
20 Wasser homogenisiert. Die Temperatur des Gemiscches beträgt
50 °C. Die entstandene homogene Maische wird unter Scherung,
Wärmezufuhr und unter Anlegen eines Vakuums solange behan-
delt, bis eine homogene Lösung der Cellulose beobachtet wird.
Der Prozess lief bei einem Endvakuum von 30 mbar und einer
25 Temperatur der Reaktionsmasse von max. 95 °C ab.

Die erhaltene Celluloselösung wurde analysiert und mit fol-
genden Parametern charakterisiert:

Cellulosegehalt:	11,8 %
30 Wassergehalt:	4,5 %
NMMO- Piperidonategehalt:	83,7 %

Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop

Viskosität: 4200 Pa s

Schmelzpunkt: kleiner 30 °C

5

Die erhaltene Lösung wurde bei einer Temperatur von 80 °C durch eine Spinnndüse gepresst und durch einen Luftspalt in ein Fällbad aus Wasser eingesponnen. Der Lochdurchmesser der Düsenbohrungen betrug 75 µm, die Spinnengeschwindigkeit 36 m/min. Das entstandene Faserkabel wurde ausgewaschen, geschnitten und präpariert.

Die textilphysikalischen Werte wurden wie folgt gemessen:

Titer:	0,13 tex
Festigkeit trocken/nass:	45 / 36 cN/tex
15 Dehnung trocken/nass:	12 / 13 %
Schlingenreißkraft:	14,5 cN/tex
Nassmodul:	250 cN/tex

Vergleichsbeispiel 2:

20 Es wurde eine Celluloselösung analog Beispiel 2, jedoch ohne die Piperidonkomponente, hergestellt.

Im Einzelnen wurden zu einer Maische homogenisiert: 370 g Cellulose, 2389 g NMMO und 776 g Wasser.

Die Abdampfbedingungen entsprachen denen des Beispiels 1; es wurden 400 g Wasser abgedampft.

Die erhaltene Lösung wurde wie folgt charakterisiert:

Cellulosegehalt:	11,8 %
Wassergehalt:	12,0 %
NMMO-Gehalt:	76,2 %

Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop

Viskosität: 6500 Pa s

Schmelzpunkt: 72 °C

5

Die analog ermittelten Faserwerte nach den selben Bedingungen der Erspinnung stellten sich wie folgt dar:

Titer: 0,13 tex

10 Festigkeit trocken/nass: 41 / 35 cN/tex

Dehnung trocken/nass: 12 / 13,5 %

Schlingenreißkraft: 12,4 cN/tex

Nassmodul: 235 cN/tex

15 Beispiel 3:

Analog wie Beispiel 2 wurden folgende Komponenten homogenisiert:

350 g Zellstoff, Cuoxam DP 500, 1417 g NMMO, 500 g Wasser, 1199 g Piperidon, 2 g Gallussäurepropylester.

20 Die anschließende Behandlung der homogenisierten Maische unter den Bedingungen des Beispiel 1 wurde solange durchgeführt, bis 500 g Wasser abdestilliert waren.

Die erhaltene Lösung wurde wie folgt charakterisiert:

Cellulosegehalt: ca. 12 %

25 NMMO-Piperidonatgehalt: ca. 88 %

Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop

Viskosität: 4520 Pa s

Schmelzpunkt: kleiner 25 °C °C

[Patentansprüche]

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose in
5 tertiär Aminoxid-Piperidonaten gelöst, anschließend verformt, koaguliert und das Lösungsmittel entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Aminoxid
N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die NMMO-Piperidonate aus wässrigen NMMO und Piperidon durch Abdestillation von Wasser hergestellt werden.
4. Verfahren nach Anspruch, 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die NMMO- Piperidonate eine ganzzahlige
15 und/oder gebrochenzahlige molare Zusammensetzung besitzt und einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch, 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Cellulose mit einem mittleren Molekulargewicht von 40 000 bis 350 000 eingesetzt wird.
20
6. Verfahren nach Anspruch, 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Cellulosen verschiedener Molekulargewichte eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch, 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulose Zellstoffe eingesetzt werden,
25 die aus Hart- oder Weichhölzern nach dem Sulfit-, Sulfat-, oder dem Organocell-Verfahren hergestellt wurden.
8. Verfahren nach Anspruch, 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulose Baumwoll-Linters eingesetzt
30 wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulose mit Enzymen, Bestrahlungs- oder einer Explosionstechnik behandelt wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff bzw. der Baumwoll-Linters vor dem Löseprozess geshreddert und/oder gemahlen wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff bzw. der Baumwoll-Linters vor dem Löseprozess geshreddert und/oder gemahlen, in wäßriger Phase mit Chemikalien (Laugen, Säuren, Tenside) bzw. anschließend mit Enzymen behandelt, durch intensive Scherung nochmals zerkleinert und die so entstandene Zellstoffpulpe anschließend durch Entwässerung auf einen definierten Feuchtegehalt eingestellt wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Cellulose noch andere, im System lösliche oder unlösliche, organische oder anorganische Verbindungen, wie Pigmente, Farbstoffe, Ionenaustauscher, Ruß, keramische Pulver, zugesetzt werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator NaOH zum Einsatz kommt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisatorgemisch NaOH und Gallussäurepropylester zum Einsatz kommt.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator aldehydgruppenbindende Substanzen, wie Hydrazinderivate, Semicarbazide, Hydroxylamin bzw. deren Salze zugegeben werden.
- 30

17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsherstellung unter Vakuum und Scherung in einem handelsüblichen Dünnschichtapparat oder einem ein- oder mehrwelligen Reaktor mit Misch- und Scherwirkung erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Scherraten zwischen 100 - 10000 1/s liegen.
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Celluloselösung eine Konzentration von 5 bis 25 % Cellulose enthält.
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem NMMO-Piperidonaten ein oder mehrere Verdünnungsmittel in der Celluloselösung enthalten sind.
21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel Wasser ist.
22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel ein aprotisches organisches Lösungsmittel ist.
23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel ein amphiprotisches Lösungsmittel ist.
24. Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Celluloselösung mit Temperaturen zwischen 20 und 140 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 130 °C, gearbeitet wird.
25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass alle Rohrleitungen und/oder Apparate, in denen sich Celluloselösung befinden, aktiv oder passiv temperiert werden, wobei die Temperatur zwischen 50 und 140 °C liegen kann.

26. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl direkt in das Fällbad geleitet wird.
- 5 27. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl vor Eintritt in das Fällbad durch einen Luftspalt geleitet wird.
- 10 28. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25 und 27, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl vor Eintritt in das Fällbad durch einen Luftspalt geleitet und mit Hilfe eines bewegten gasförmigen Mediums, das gegebenenfalls Zusatzstoffe enthält, temperiert wird.
- 15 29. Verfahren nach Anspruch 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungstemperatur im Formwerkzeug zwischen 20 °C und 140 °C liegt.
30. Verfahren nach Anspruch 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad aus Wasser und/oder Alkohol und Piperidon und tertiärem Aminoxid besteht.
- 20 31. Verfahren nach Anspruch 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Celluloselösungen Fasern, Filamente, Folien, Faservliese und Membrane hergestellt werden.
- 25 32. Verfahren nach Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper mechanisch und / oder chemisch und / oder thermisch behandelt werden.
- 30 33. Verfahren nach Anspruch 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Fällbad durch mechanische Filtration und / oder Aktivkohlebehandlung und / oder Ionenaustauscherstufen, bestehend aus kationen- und / oder anionenaktive Austauschersäulen oder Membranmodulen, gereinigt wird.

34. Verfahren nach Anspruch 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsmittelrückgewinnung durch eine Vakuumverdampfanlagen und/oder Membrananlagen erfolgt.
- 5 35. Verfahren nach Anspruch 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die bei dem Celluloseprozess gegebenenfalls anfallenden Kondensate im Waschprozess eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PLI/DE 01/01177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B1/00 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B D01F C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 362 867 A (CHIN HUI-CHIU ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) cited in the application the whole document	1-35
A	US 5 929 228 A (CHENG MENG-SONG) 27 July 1999 (1999-07-27) cited in the application the whole document	1-35
A	EP 0 686 712 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 13 December 1995 (1995-12-13) the whole document	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2001

Date of mailing of the international search report

07/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/01177

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5362867	A	08-11-1994	NONE	
US 5929228	A	27-07-1999	NONE	
EP 0686712	A	13-12-1995	DE 4420304 C AT 170938 T DE 59503497 D US 5618483 A	21-09-1995 15-09-1998 15-10-1998 08-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

Pct/DE 01/01177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B1/00 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B D01F C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

A	US 5 362 867 A (CHIN HUI-CHIU ET AL) 8. November 1994 (1994-11-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-35
---	---	------

A	US 5 929 228 A (CHENG MENG-SONG) 27. Juli 1999 (1999-07-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-35
---	--	------

A	EP 0 686 712 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) das ganze Dokument	1-35
---	---	------

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5362867	A	08-11-1994	KEINE	
US 5929228	A	27-07-1999	KEINE	
EP 0686712	A	13-12-1995	DE 4420304 C	21-09-1995
			AT 170938 T	15-09-1998
			DE 59503497 D	15-10-1998
			US 5618483 A	08-04-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.